

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-322369

(P2002-322369A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号  | F I            | テマコード*(参考)      |
|-----------------------------|-------|----------------|-----------------|
| C 0 8 L 101/00              |       | C 0 8 L 101/00 | 4 F 0 7 2       |
| B 0 1 J 35/02               |       | B 0 1 J 35/02  | J 4 G 0 6 9     |
| C 0 8 J 5/04                | C E R | C 0 8 J 5/04   | C E R 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00                |       | C 0 8 K 3/00   |                 |
| 5/09                        |       | 5/09           |                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁) |       |                |                 |

(21)出願番号 特願2001-125944(P2001-125944)

(22)出願日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 白川 伴幸

神奈川県平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内

(72)発明者 鎌田 邦利

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱樹脂株式会社内

(74)代理人 100093850

弁理士 木村 草彦 (外1名)

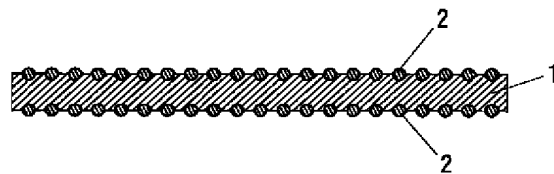
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光触媒機能をもつ樹脂成形物及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 煩雑な工程を要することなく低廉なコストで製造することができ、かつ優れた光触媒機能をもつ樹脂成形物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、光触媒1～5重量%及びブリードアウト剤1～20重量%の両者を予め均一となるように混練した上、添加し、成形してなる。ブリードアウト剤はその融点が成形物の成形温度範囲内にあるもので、脂肪酸の金属塩、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸スズ、ステアリン酸マグネシウム等を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、光触媒1～5重量%及びブリードアウト剤1～20重量%を添加し、成形してなる、光触媒機能をもつ樹脂成形物。

【請求項2】 前記ブリードアウト剤はその融点が成形物の成形温度範囲内にある、請求項1に記載の光触媒機能をもつ樹脂成形物。

【請求項3】 前記ブリードアウト剤は脂肪酸の金属塩である、請求項2に記載の光触媒機能をもつ樹脂成形物。

【請求項4】 前記ブリードアウト剤は、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸スズ、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、及びステアリン酸バリウムの中から選ばれた1種又は複数種である、請求項3に記載の光触媒機能をもつ樹脂成形物。

【請求項5】 成形物はSMCにより得られた成形品である、請求項4に記載の光触媒機能をもつ樹脂成形物。

【請求項6】 熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、光触媒1～5重量%及びブリードアウト剤1～20重量%の両者を予め均一となるように混合した上、添加し、成形してなる、光触媒機能をもつ樹脂成形物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒機能をもつ樹脂成形物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光触媒は、紫外線を照射することにより有機物を分解したり、超親水性等の機能を発現する、光触媒機能を有する物質である。抗菌、脱臭、防汚等の効果を奏するので、種々の分野で利用されつつある。光触媒としては、アナターゼ型二酸化チタン等が知られている。このような光触媒の粒子を合成樹脂基材中に配合して成形し、得られる成形物に光触媒機能をもたせることが試みられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような、合成樹脂基材中に光触媒粒子を配合して成形して得られた成形物では、基材内部に位置する光触媒粒子は、光触媒として期待される機能に対して何ら寄与せず、合成樹脂基材の表面に光触媒粒子が現れていないとその機能を発揮することができないという問題があった。そこで、基材の表面に光触媒粒子を位置させるべく、光触媒をコーティングする方法が採用されているが、この方法による場合、基材の成形工程の他に、コーティング工程が別工程として必要となるため、工程数が増え、製品のコストも高くならざるを得ないという問題がある。

【0004】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、煩雑な工程を要することなく低廉なコストで製造

することができ、かつ優れた光触媒機能をもつ樹脂成形物及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、光触媒1～5重量%及びブリードアウト剤1～20重量%を添加し、成形してなる、光触媒機能をもつ樹脂成形物である。樹脂成形物は、光触媒粒子の大半が成形物の表面に突出しているか、成形物の表面近傍に集められているものが好ましく、この樹脂成形物は、光触媒粒子の大半が成形物の深奥に埋没しているものと区別される。また、本発明は、熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、光触媒1～5重量%及びブリードアウト剤1～20重量%の両者を予め均一となるように混合した上、添加し、成形してなる、光触媒機能をもつ樹脂成形物の製造方法である。前記ブリードアウト剤はその融点が成形物の成形温度範囲内にあるものとするのがよい。前記ブリードアウト剤としては脂肪酸の金属塩が好ましく用いられる。前記ブリードアウト剤は、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸スズ、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、及びステアリン酸バリウムの中から選ばれた1種又は複数種であるのが好ましい。成形物はSMCにより得られた成形品であるのが好ましい適用例として挙げられる。

【0006】本発明に用いられるブリードアウト剤は、樹脂成形物の成形過程において溶融し、樹脂内を浸透し表面に浮き上がってくる性質をもつものである。このブリードアウト剤の流動性を利用して、添加される光触媒粒子をもブリードアウトさせることによって、成形過程において光触媒粒子を成形物の表面近傍に集めることができる。これにより、比較的少ない光触媒の添加量でも、光触媒の機能を有効に発揮することができ、低廉なコストで優れた光触媒機能をもつ樹脂成形物を製造することができる。ブリードアウト剤は溶出してしまいか、光を当てるだけで光触媒によって分解されてしまうので、成形物には残らない。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、成形物のベースとなる合成樹脂は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂いずれを用いてもよい。熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン・ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリカーボネート、フッ素樹脂、ポリアミド、メタクリル樹脂、ポリイミド、等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケイ素樹脂等が挙げられる。材料として用いられる合成樹脂の形態は、粉体、ペレット、液体が適しているが、特に限定されるものではない。

【0008】本発明に用いられる光触媒は、特に限定されるものではない。アナターゼ型二酸化チタンが好適に用いられる他、ルチル型二酸化チタン、ブルックライト型二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉛、酸化第二鉄、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等を用いることができる。これらの複数種を適宜混合して用いてもよい。光触媒粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、0.1nm~10nmの範囲が適している。これより粒径が小さいとブリードアウトする際に樹脂の外に流れ出てしまい、逆にこれより粒径が大きいと樹脂内で粒子の流動が悪く、効率よく表面に集まらない。

【0009】光触媒の添加量は、成形物の全量に対し1~5重量%、好ましくは1.5~3%である。添加量が少ないと、仮に混合したすべての光触媒粒子が表面に突出しても有機物を分解するのに有効な被表面積には足りず、期待しているほどの光触媒の効果が得られない。逆に添加量が多すぎると、ブリードアウトする際に粒子同士の衝突や干渉等によって表面に浮き出難くなってしま

うので、上記の範囲が好ましい。

【0010】ブリードアウト剤としては脂肪酸の金属塩が好ましく用いられる。例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸スズ、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、及びステアリン酸バリウムの中から選ばれた1種又は複数種が挙げられる。

【0011】ブリードアウト剤の添加量は、成形物の全量に対し1~20重量%、より好ましくは3~10重量%である。量が少ないと、光触媒粒子を流動させるに十分な量とはならず、逆に多すぎると光触媒粒子の流動速度が速すぎて表面に留まらずに、液状化したブリードアウト剤とともに樹脂の外に流出してしまう。

【0012】(製造方法)熱可塑性又は熱硬化性樹脂からなる成形物の全量に対し、上記光触媒及びブリードアウト剤の両者を所定量予め均一となるように混合(混練)した上、添加し、成形することが好ましい。この場合、加熱溶融したあるいは熱硬化前のベースとなる合成樹脂に、上記予め均一となるように混合した光触媒及びブリードアウト剤を添加し、攪拌して均一に分散させ、型に入れる等して成形するのが、さらに好ましい。光触媒及びブリードアウト剤の混合を行う手段は、両者が均一となるようにできるものであればよい。例えば、ハンドミキサーやニーダー等の混練手段で簡単に行うことができる。

【0013】本発明は、型内での反応時間が長い熱硬化樹脂の成形(圧縮成形や注型等)に適しているが、これに限られるものではなく、前記のとおり、熱可塑性樹脂を用いた成形にも適用でき、射出成形、押出成形、シート成形等の各種成形手段を用いることができる。SMC(シートモールディングコンパウンド)、BMC(バルクモールディングコンパウンド)等が適しているが、特

に限定されるものではない。

【0014】成形物の形態も、その目的や用途に応じて、シート、フィルムその他、棒状体、筒状体、箱状体、ボトル体、各種積層体等の成形物とすることができる。成形物は、建築用資材、農業用資材、その他各種産業用資材等に用いることができる。成形物はSMCにより得られたFRPタンク、BMCにより得られたウォッシュパン等の成形品としても好適である。

【0015】図1は、成形して得られた本発明の成形物(シート)を模式的に示す断面図である。成形過程において、光触媒粒子2は、ブリードアウト剤によって樹脂1の深奥部に埋没せずに、成形物の表面近傍に集められ、分散している。このため、光触媒の活性が高められる。

【0016】

【実施例】<実施例1>ブリードアウト剤としてステアリン酸亜鉛0.5重量%、光触媒としてアナターゼ型二酸化チタン(平均粒子径6nm、大平化学産業社製)6重量%となるように両者を予め均一に混合し、これをウレタン樹脂等の熱可塑性樹脂及び炭酸カルシウム等の充填材からなる混合物に混合し攪拌しておく。これをガラス繊維に含浸させて半硬化状のSMCを得た。該SMCをプレス金型内に載置し、次いで型締めした後、加熱、加圧して、SMC成形シートを得た。

【0017】<比較例1>ステアリン酸亜鉛を添加しない点を除き、実施例1と同様の方法により、SMC成形シートを得た。

【0018】これらの成形品の表面に、有機物として0.1mol/リットル濃度のメチレンブルーを滴下し、上方から1mW/cm<sup>2</sup>・sec、365nmの紫外線を照射した。メチレンブルーの分解活性について、真空理工製PCC-1にて365nmの吸光度の減少を測定し、量子効率を求め、分解速度を算出した。

【0019】実施例1及び比較例1の分解活性の結果を図1に示す。図1において、縦軸は分解活性(%/min<sup>-1</sup>)、紫外線照射時間(分)を示す。ステアリン酸亜鉛を添加しない比較例1でもわずかに分解活性は有し、成形品の表面にいくらか二酸化チタンが表れていたが、実施例1のものの方が、分解活性がはるかに高く、より多くの光触媒粒子のアナターゼ型二酸化チタンが表面近傍に多く分散して露出しているのが認められた。

【0020】以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は上記説明したものに限定されず、本発明の要旨の範囲で適宜変更、付加等して実施し得るものである。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、成形過程において光触媒粒子を成形物の表面近傍に集めることができる。そのため、比較的少ない光触媒の添加量で、光触媒の機能を有効に発揮することができ、煩雑な工程を要することなく低廉なコストで優れた光触媒機能をもつ樹脂成形物が

得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成形物を模式的に示す断面図である。

【図2】実施例及び比較例の光触媒活性の測定結果を示

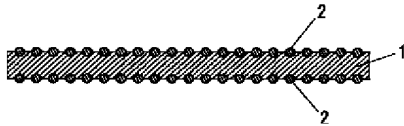
すグラフである。

【符号の説明】

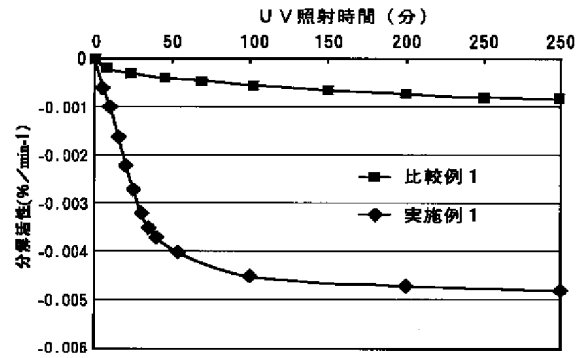
1 合成樹脂

2 光触媒粒子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AD04 AD05 AD06 AD07 AD09  
 AD13 AD23 AD37 AD38 AD43  
 AD44 AD45 AD47 AG03 AK05  
 AL12 AL17  
 4G069 AA02 BA04A BA04B BA22A  
 BA22B BA48A BB04A BB06A  
 BC12A BC21A BC22A BC25A  
 BC35A BC50A BC60A BC66A  
 BE19A BE19B CA01 CA11  
 CA17 EA06 EA07 ED02  
 4J002 BB031 BB121 BC031 BD031  
 BD121 BG001 BG041 CC031  
 CC161 CC181 CD001 CF001  
 CF211 CG001 CK021 CL001  
 CM041 CP031 DE096 DE106  
 DE116 DE136 DE156 DE186  
 EG037 EG047 GL00

**DERWENT-ACC-NO:** 2003-271008

**DERWENT-WEEK:** 200781

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Resin molded photocatalytic material product, e.g. for construction, is formed by molding resin mixture of photocatalyst and bleed-out agents, added to molding of thermoplastic or thermosetting resin

**INVENTOR:** KAMATA K; SHIRAKAWA T

**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUBISHI PLASTICS IND LTD[MISD]

**PRIORITY-DATA:** 2001JP-125944 (April 24, 2001)

**PATENT-FAMILY:**

| <b>PUB-NO</b>   | <b>PUB-DATE</b>  | <b>LANGUAGE</b> |
|-----------------|------------------|-----------------|
| JP 2002322369 A | November 8, 2002 | JA              |
| JP 4018882 B2   | December 5, 2007 | JA              |

**APPLICATION-DATA:**

| <b>PUB-NO</b> | <b>APPL-DESCRIPTOR</b> | <b>APPL-NO</b> | <b>APPL-DATE</b> |
|---------------|------------------------|----------------|------------------|
| JP2002322369A | N/A                    | 2001JP-125944  | April 24, 2001   |
| JP 4018882B2  | Previous Publ          | 2001JP-125944  | April 24, 2001   |

**INT-CL-CURRENT:**

| <b>TYPE</b> | <b>IPC DATE</b>     |
|-------------|---------------------|
| CIPP        | C08J5/04 20060101   |
| CIPP        | C08L101/00 20060101 |
| CIPS        | B01J35/02 20060101  |
| CIPS        | B01J35/02 20060101  |
| CIPS        | C08J5/04 20060101   |
| CIPS        | C08K3/00 20060101   |
| CIPS        | C08K3/22 20060101   |
| CIPS        | C08K5/09 20060101   |
| CIPS        | C08K5/09 20060101   |
| CIPS        | C08L101/00 20060101 |

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 2002322369 A

**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - A resin molded product having photocatalytic function, is formed by adding 1-5 weight% (wt.%) of photocatalyst (2) and 1-20 wt.% of bleed-out agent to the whole quantity of a molding comprising a thermoplastic or thermosetting resin (1) and molding the resulting mixture.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for manufacture of resin molded product with a photocatalytic function, by adding 1-5 wt.% of photocatalyst and 1-20 wt.% of bleed-out agent to the whole quantity of the molding comprising thermoplastic or thermosetting resin and molding the resulting mixture.

USE - As resin molded product, used as materials for construction, agriculture and in other industrial applications.

ADVANTAGE - The molded product with excellent photocatalytic

function is produced economically, using a simplified process.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the sectional drawing of the above photocatalytic resin molded product.

Resin (1)

Photocatalyst (2)

## **EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

### **INORGANIC CHEMISTRY**

Preferred Composition: The bleed-out agent has a ,melting point in compaction temperature within the limits of a molding, and is preferably a metallic salt of a fatty acid. The bleed-out agent is selected from one or more kinds of zinc stearate, lead stearate, tin stearate, magnesium stearate, calcium stearate and barium stearate. The molded product is a molded product obtained by sheet molding compound (SMC).

Zinc stearate (in weight%) (0.5) and anatase-type titanium dioxide (6) with average particle diameter of 6 nm as photocatalyst were mixed uniformly. The resulting mixture was mixed with the mixture comprising fillers, such as thermoplastic resin, urethane resin and calcium carbonate. The mixture was then impregnated on the glass fiber, and a semi-hardened sheet molding compound (SMC) was obtained. The SMC was positioned in a press metallic mold, heated and pressurized after clamping, and a SMC molded sheet having photocatalytic property was obtained.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/2

**TITLE-TERMS:** RESIN MOULD PHOTOCATALYST  
MATERIAL PRODUCT CONSTRUCTION  
FORMING MIXTURE BLEED AGENT ADD  
THERMOPLASTIC THERMOSETTING

**DERWENT-CLASS:** A97 J04

**CPI-CODES:** A11-B01; A12-S; A12-W11K; J04-E04;

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ;  
S9999 S1434; S9999 S1592;  
H0317;

Polymer Index [1.2] 018 ;  
S9999 S1434; S9999 S1592;  
H0328;

Polymer Index [1.3] 018 ;  
S9999 S1434; S9999 S1592;  
P1592\*R F77 D01;

Polymer Index [1.4] 018 ;  
ND04; ND07; N9999  
N6440\*R; Q9999 Q6826\*R;  
Q9999 Q6995\*R; Q9999  
Q6702\*R; K9892; K9449;  
Q9999 Q6791; N9999  
N6042\*R;

Polymer Index [1.5] 018 ;  
G2891 D00 Si 4A; A999  
A419; S9999 S1070\*R;

Polymer Index [1.6] 018 ; D00  
F44 C\* 4A O\* 6A Ca 2A  
R01278 89827; A999 A237;

Polymer Index [1.7] 018 ; D01  
D11 D10 D50 D61\*R D95  
F36 F35 Gm Pb 4A; D01 D11  
D10 D50 D61 D95 F36 F35  
Zn 2B Tr R01377 110857;

D01 D11 D10 D50 D61 D95  
F36 F35 Mg 2A R01376  
1092; D01 D11 D10 D50 D61  
D95 F36 F35 Pb 4A R05242  
129639; D01 D11 D10 D50  
D61 D95 F36 F35 Ba 2A  
R05032 129588; D01 D11  
D10 D50 D61 D95 F36 F35  
Ca 2A R01563 89851; A999  
A351 A340;

Polymer Index [1.8] 018 ; D00  
F20 Ti 4B Tr O\* 6A R01966  
686; A999 A748; A999  
A044\*R; K9847\*R K9790;  
K9869 K9847 K9790;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 2003-071667